

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-157902

(43)Date of publication of application : 07.06.1994

---

(51)Int.Cl. C08L 77/00  
C08K 3/00  
C08K 3/10  
C08K 3/22

---

(21)Application number : 04-311874 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD  
(22)Date of filing : 20.11.1992 (72)Inventor : KONO SEIICHIRO  
HARADA HIROSHI

---

### (54) POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition suppressing change of color caused by thermal oxidation deterioration in high temperature air and reduction in mechanical properties resulting from thermal aging by blending a specific polyamide with specific amounts of titanium oxide and an inorganic filler.

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. polyamide containing 0.003-0.015 pt.wt. copper- based heat stabilizer (pref., 0.003-0.015 pt.wt. copper iodide is contained in 100 pts.wt. polyamide resin), (B) 1-100 pts.wt. (pref., 2-50 pts.wt.) titanium oxide and (C) 0-250 pts.wt. (pref., 20-120 pts.wt.) inorganic filler (e.g. burnt kaolin or mica) to give the objective composition having  $\geq 35$  initial lightness and lightness difference after heating in air at 180°C for 72 hours of  $\leq 15$ .

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3362061
[Date of registration]	18.10.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157902

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	K K Q	9286-4 J		
C 0 8 K 3/00	K K Q	7242-4 J		
3/10				
3/22	K K R	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-311874	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成4年(1992)11月20日	(72)発明者	河野 聖一郎 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	原田 洋 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁護士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 高熱空気中での熱酸化劣化による変色及び熱エージングによる機械的物性低下が抑制されたポリアミド樹脂組成物を提供すること。

【構成】 (A)銅系の熱安定剤を含有するポリアミド樹脂100重量部と(B)酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)1～100重量部および(C)無機フィラー0～250重量部からなるポリアミド樹脂組成物。

(2)

特開平6-157902

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)銅系の熱安定剤を含有するポリアミド樹脂100重量部と(B)酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )1～100重量部および(C)無機フィラー0～250重量部からなるポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 初期の明度が35以上であり、180℃空气中で72hr加熱放置後の明度との差が、15以内であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアミド系樹脂組成物に関し、更に詳しくは、自動車部品等のハウジングとして有用な機械的物性、耐熱性に優れたポリアミド系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車部品のハウジング等には、ポリアミド系樹脂組成物の使用が大きく展開されている。特に耐熱性の要求されるハウジングに金属材料から銅系の熱安定剤を添加したポリアミド樹脂組成物が使用されつつある。一般に、上記銅系の熱安定剤を含有したポリアミド系樹脂組成物を使用しても、高温空气中で熱酸化劣化によって変色し、外観が黒く悪化する等の問題が生じている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に充填物で強化したポリアミド樹脂組成物は、高い剛性をもち、寸法安定性に優れているため、自動車部品等のハウジングへ利用されている。さらに銅系の熱安定剤を添加したポリアミド樹脂組成物は、耐熱性、特に熱エージング性における機械的物性の保持力に優れているため、ランプソケット、ランプインナーハウジング、リフレクター等の高温部で装着されるハウジングへ利用されている。一般に、ポリアミド樹脂組成物は、熱酸化劣化による変色が大きく、その改善が望まれている。従来、ポリアミド樹脂の耐熱性を向上せしめたポリアミド系組成物として銅系の熱安定剤の添加が知られているが、上記耐熱性ハウジング等に用いても熱変色性において満足すべき結果は得られていない。

【0004】また、銅の添加量の増加によりポリアミドの熱変色性は、若干改良されるが、銅を多く添加することにより、上記ポリアミド樹脂組成物の配合時、ハウジング成形などの加工に際して、押出機、成形機の金属腐食と、上記ポリアミド樹脂組成物からの銅の析出が起こりやすくなるため、銅の添加量には、上限がある。

【0005】ポリアミドの熱安定剤に、銅化合物以外の他の酸化防止剤を使用した場合、例えば、リン系、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系のようなものは、140℃以上の高温で、熱安定剤としての効果が、銅系の熱安定剤に比べて小さい。

【0006】ポリアミド樹脂組成物の変色を酸化チタンのような無機顔料の隠蔽力により防止する手法がある。例えば、難燃化剤のような赤りんが、ポリアミドを過剰に着色することを、酸化チタンの白色顔料の隠蔽力により阻止する(特開昭63-43952号公報)等が知られている。

【0007】しかしながら、銅系の熱安定剤を含有しないポリアミド樹脂に酸化チタンを配合してなるポリアミド樹脂組成物は、熱エージングにより機械的物性の低下及びポリアミドの本質的な熱変色が顕著であり、このような組成物からなる成形体は、耐熱性のハウジング用途において使用され得ない。

【0008】従って、この分野の技術的課題は、ポリアミド樹脂組成物が、高温空气中で熱酸化劣化により変色することを、熱エージングによる機械的物性を低下せしめることなく、抑制することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究をした結果、銅系の熱安定剤を含有するポリアミド樹脂に酸化チタン、無機フィラーを配合することによって、問題が解決されることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0010】即ち、本発明の要旨は、銅系の熱安定剤を含有するポリアミド樹脂と酸化チタン及び無機フィラーからなる組成物において、(A)ポリアミド樹脂100重量部と(B)酸化チタン1～100重量部及び(C)無機フィラー0～250重量部とからなるポリアミド樹脂系組成物にある。

【0011】以下、本発明の内容を詳述する。

【0012】本発明でいうポリアミド樹脂とは、アミド結合を有する線状ポリマーであり、有機ジアミンと有機ジカルボン酸とから重縮合して得られるもの、アミノカブロン酸を重縮合して得られるもの、ラクタムを開環重合して得られるものがある。有機ジアミンの例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン等が挙げられ、有機ジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。アミノカブロン酸としては、11-アミノウンデカン酸、ラクタムとしては、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタム等が挙げられる。ポリアミドは、これらの共重合体であってもよいし、ポリマーブレンドであってもよい。これらのポリアミド樹脂の中でも、特にナイロン6あるいは、ナイロン6・6を使用することが好ましい。

【0013】本発明によるポリアミド樹脂に添加され得る銅系の熱安定剤は、銅のハロゲン化物、または酢酸銅のような銅塩とアルカリ金属のハロゲン化物とからなるものであり、この中で、特にヨウ化銅、または酢酸銅とヨウ化カリウムとからなるものが好ましく、銅系の熱安定剤の銅成分の量としては、ポリアミド樹脂100重量

(3)

特開平6-157902

3

部に対して、0.001~0.02重量部特に0.003~0.015重量部であることが好ましく、銅系の熱安定剤の銅成分のモル数に対して、ハロゲンのモル比が8~25倍の量を有することが特に好ましい。銅の添加量が0.001重量部より少ないと、熱変色性の抑制効果が、不十分であり、銅の添加量が0.02重量部より多いと、上記ポリアミド樹脂組成物の配合、成形等の加工工程において、押出機及び成形機の金属腐食と、上記ポリアミド樹脂組成物からの銅析出が起こりやすい傾向にある。また、銅成分のモル数に対するハロゲンのモル比が、8倍より少ないと、上記ポリアミド樹脂組成物からの銅析出が起こりやすくなり、25倍より多いと、上記のような押出機、成形機の金属腐食が起こりやすくなる。

【0014】ポリアミド中に上記の銅系の熱安定剤を添加する方法としては、ポリアミドの重合工程の造塩時に添加するもの、ポリアミド樹脂組成物の押出し工程の溶融混練時、ポリアミドとのブレンドする時に添加するものがある。

【0015】なお、銅系安定剤以外にリン系、ヒンダードフェノール系等の安定剤を必要に応じて併用することはさしつかえない。

【0016】また、本発明の樹脂組成物において用いる酸化チタンは、90%以上の純度を有するものでなければならない。これはルチル型、アナターゼ型、またブルカイト型のものでよく、好ましくは、ルチル型のものがよい。平均粒径、すなわち、粉体50重量%の上方および下方粒径( $d_{50}$ )が0.1~1.0 $\mu\text{m}$ 、特に0.1~0.3 $\mu\text{m}$ であるものが好ましい。この酸化チタンの化学式は、一般に $\text{TiO}_2$ である。

【0017】本発明の樹脂組成物において、上記ポリアミド樹脂に対しての酸化チタンの配合割合は、ポリアミド樹脂100重量部と酸化チタン1~100重量部、好ましくは、ポリアミド樹脂100重量部と酸化チタン2~50重量部との範囲で選定する。酸化チタンの配合量が、1重量部より少ないと、熱変色性の抑制効果が不十分であり、また、酸化チタンの配合量が100重量部より多いと、得られるポリアミド樹脂組成物の強度が極端に低下する傾向にある。

【0018】本発明に使用される無機フィラーとは、焼成カオリン、カオリン、ウオラストナイト、マイカ、タルク、炭酸カルシウム等であるが、特にウオラストナイトが好ましい。無機フィラーのかわりに、補強充填材として、ガラス微粒、炭素微粒のような微粒状充填材、あるいはガラス球体を使用してもよい。

【0019】無機フィラーとポリアミド樹脂との接着性を増すために、無機フィラーにシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤等のカップリング剤で処理することが特に好まれる。この中で、特にアミノシラン系のカップリング剤が好まれる。

4

【0020】本発明のポリアミド樹脂組成物において、上記ポリアミド樹脂に対しての無機フィラーの配合割合は、ポリアミド樹脂100重量部と無機フィラー0~250重量部と、好ましくは、ポリアミド樹脂100重量部と無機フィラー20~120重量部との範囲で選定する。無機フィラーの配合量が、10重量部より少ないと、補強充填材としてのポリアミド樹脂組成物に対する補強効果が不十分であり、無機フィラーの配合量が250重量部より多いと、ポリアミド樹脂組成物の機械的強度が低下する傾向にあり、押出し生産性が大幅に低下する。

【0021】本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて、染料または酸化チタンを除く他の有色顔料を加えることも可能である。酸化チタンと混合使用される有色顔料としては、例えば、カーボンブラック、チタニエロー、無機群青、弁柄、コバルトブルー、黄鉛、シアニンイエロー等があるが、特に限定されない。

【0022】また、酸化チタンや無機フィラーの分散剤あるいはポリアミド樹脂組成物の滑剤、可塑剤として、例えば、ステアリン酸のアルカリ金属塩、脂肪酸系アミド、 $\epsilon$ -カプロラクタム、脂肪酸系エステル等の有機化合物が使用できるが、この中でエチレンビスステアロマイドのような金属成分を含まない脂肪酸系アミドが特に好まれる。エチレンビスステアロマイド以外の金属成分を含む有機化合物を使用すると、銅のポリアミド樹脂に対する熱安定化機構を阻害させることがあるからである。

【0023】さらに、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、核剤、紫外線吸収剤等の一般に高分子加工分野で用いられていく各種の添加剤を適宜配合することができる。

【0024】上記のような銅系の熱安定剤を含有するポリアミド樹脂、酸化チタン及び無機フィラー及び必要に応じて用いられる各種の添加剤の混合は、通常用いられる混合機、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、タンブラー等で行われる。混練機としては、一般に単軸または2軸の押出機が用いられ、このような押出機により、通常はまず上記本発明の組成物からなるペレットが製造され、このペレットを圧縮成形、射出成形、押出成形等により上記自動車部品のハウジング形状に成形して所望の樹脂製品にすればよい。

【0025】上記のポリアミド樹脂組成物の色合いは、JIS Z 8729によるL、a、b表色系又はL、u、v表色系による物体色の表示の中より明度L値で表すことにし、ポリアミド樹脂組成物の熱変色の度合いは、初期の明度L値と180℃空気中で加熱放置後の明度L値との差(以下 $\Delta L$ と示す)により表すことにすると、上記の熱変色を抑制した組成物は、初期の明度L値が35以上を有し、180℃空気中で72h加熱放置後の $\Delta L$ が15以下の範囲に入るものである。

(4)

特開平6-157902

5

5

【0026】

【実施例】次に実施例及び比較例により発明をさらに具体的に説明する。各実施例における機械的物性及び色の明度は次のように行った。

【0027】機械的物性

測定に用いる試験片は、成形後ただちに恒温室に置かれたシリカゲル入りのデシケーター中に24時間放置される。

【0028】(1)引張試験 ASTM-D638に従い、クロスヘッド速度50mm/minで行った。

【0029】(2)曲げ試験 ASTM-D790に従い、クロスヘッド速度5mm/minで行った。

【0030】(3)アイゾット衝撃試験 ASTM-D256に従い、試験片にVノッチ(0.25mmR)切り込みした試験片で行った。

【0031】(4)空気中の熱エージング処理 通常の大气中で、180℃に加熱したオーブンで、試験片の熱エージング処理を行った。

【0032】色の明度

JIS-Z8722に従い、日本電色工業製の分光測定器(ND-1001-DT型)を用いて色の明度L値(以下L値と示す)を測定した。熱変色の度合いは、初期L値と熱エージング処理後L値との差ΔLで示した。

【0033】実施例1

(1)ナイロン66(銅系の熱安定剤として酢酸銅(和光純薬KK製)とヨウ化カリウム(日本天然瓦斯工業KK製)を含み、そのうち銅成分として0.006重量部、ヨウ素成分として0.15重量部を含有するもの)30kgとアミノシラン系カップリング剤(NUC-SILICONES A-1100:日本ユニカーKK製)100gをV型ブレンダーでブレンド後、それにウオラストナイト(NYAD325:Interpace\*

\*KK製)17.5kgとエチレンビスステアロマイド

(アーモワックスEBSパウダー:ライオンKK製)100gと酸化チタン(R-TC30:ICIKK製)5kgとカーボンブラック(RCF#50:三菱化成KK製)47g添加し、V型ブレンダーでブレンドした。

【0034】上記ブレンド物を70mmφの単軸押出機を用いて290℃で熔融混合し、ウオラストナイトで強化したポリアミド樹脂組成物のペレット(直径2.5mm、長さ3mm)を得た。

10 【0035】上記ペレットを射出成形機を用いて290℃の温度で物性測定用及び色差測定用試験片にした。次いで該試験片につき、機械的物性、エージングでの明度及び物性を測定した。その結果を表4に示した。

【0036】実施例2~4

実施例1で使用したナイロン66、アミノシラン系カップリング剤、ウオラストナイト、エチレンビスステアロマイド、酸化チタン、カーボンブラックをそれぞれ下記に示す割合でブレンドしたほかは実施例1と全く同じ様に行った。その評価の結果を表4に示した。

【0037】実施例5

エチレンビスステアロマイドの代わりに、ステアリン酸亜鉛を用いた他は、実施例1と全く同じ様に行った。その評価の結果を表4に示した。

【0038】実施例6

ウオラストナイトの代わりに、ガラス繊維(旭ファイバーガラスKK製:03MA416)を用いた他は、実施例1と全く同じ様に行った。その評価の結果を表4に示した。

【0039】実施例1~6の配合割合を下記表1に示す。

【0040】

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ナイロン66	重量部	100	100	100	100	100	100
熱安定剤	銅成分	重量部	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
	ヨウ素成分	重量部	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
ウオラストナイト	重量部	58.8	66.8	66.8	66.6	66.6	—
ガラス繊維	重量部	—	—	—	—	—	66.6
酸化チタン	重量部	16.8	12.0	8.0	4.0	4.0	4.0
アミノシラン系カップリング剤	重量部	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
エチレンビスステアロマイド	重量部	0.33	0.25	0.17	0.1	—	0.1
ステアリン酸亜鉛	重量部	—	—	—	—	0.1	—
カーボンブラック	重量部	0.16	0.113	0.075	0.038	0.038	0.038

ウオラストナイト、酸化チタン、アミノシラン系カップリング剤、エチレンビスステアロマイド、ステアリン酸亜鉛、

ガラス繊維、カーボンブラックの配合量(重量部)及び熱安定剤の銅成分の量(重量部)は、ナイロン660 100重量部に対する量を示す。

【0041】比較例1

50 実施例1で用いた、ナイロン66(銅系熱安定剤として

(5)

特開平6-157902

7

8

酢酸銅（和光純薬KK製）とヨウ化カリウム（日本天然瓦斯工業KK製）を含み、そのうち銅成分として0.006重量部、ヨウ素成分として0.15重量部を含有するもの）12kg、アミノシラン系カップリング剤（NUC SILICONES A-1100：日本ユニカーKK製）39gをV型ブレンダーでブレンド後、それにウオラストナイト（NYAD325：interpaceKK製）8kgとエチレンビスステアロマイド（アーモワックスEBSパウダー：ライオンKK製）12gと酸化チタン（R-TC30：ICIKK製）96gとカーボンブラック（RCF#50：三菱化成KK製）0.9gを添加し、V型ブレンダーでブレンドした。上記ブレンド物を70mmφの単軸押出機を用いて290℃で熔融混合し、酸化チタンを含有し、ウオラストナイトで強化したポリアミド樹脂のペレット（直径2.5mm、長さ3mm）を得た。次いで、このペレットを射出成形機を用いて290℃で成形し、機械的物性、エージングでの明度及び物性を測定した。その結果を表4に示した。

【0042】比較例2

ナイロン66に銅系の熱安定剤を含有しないものを用いた他は、比較例1と同様に配合し、成形し、得られた成形品の機械的物性、エージングでの明度及び物性を測定した。評価の結果を表4に示した。

【0043】比較例1～2の配合割合を下記表に示す。

【0044】

【表2】

	単位	比較例1	比較例2	
ナイロン66	重量部	100	100	
熱安定剤	銅成分	重量部	0.006	0
	ヨウ素成分	重量部	0.15	0
ウオラストナイト	重量部	66.6	66.6	
酸化チタン	重量部	0.8	0.8	
アミノシラン系カップリング剤	重量部	0.33	0.33	
エチレンビスステアロマイド	重量部	0.1	0.1	
カーボンブラック	重量部	0.0076	0.0078	

10

【0045】比較例3～6

ポリアミドの熱安定剤を下記に示す割合で配合し、比較例2で用いた酸化チタンの添加した量をポリアミド樹脂100重量部に対して2.0重量部にした他は、比較例2と全く同じ様に配合し、成形し、得られた成形品のエージングにおける明度を測定した。評価の結果を表5に示した。

【0046】銅系熱安定剤は、イルガフォス168（トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト：日本チバガイギーKK製）、ヒンダードフェノール系熱安定剤は、イルガノックス1098（N，N'-ヘキサメチレンビス（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド）：日本チバガイギーKK製）、ヒンダードアミン系は、MERK PEP LA 57（アデカ・アガス化学KK製）を用いて、それぞれの熱安定剤の配合量は、ナイロン66の100重量部に対し添加した量を示す。

【0047】比較例3～6の配合割合を下記表に示す。

【0048】

20 【表3】

30

(6)

特開平6-157902

9

10

	単位	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ナイロン66	重量部	100	100	100	100
熱安定剤	酸分	0	0	0	0
	ヨウ素分	0	0	0	0
	燐素	0.2	—	0.2	—
	ヒンダードフェノール系	—	0.2	0.2	—
	ヒンダードアミン系	—	—	—	0.2
ウオラストナイト	重量部	68.8	66.6	66.6	66.6
酸化チタン	重量部	2.0	2.0	2.0	2.0
アミノシラン系カップリング剤	重量部	0.33	0.33	0.33	0.33
エチレンビスステアロマイド	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2
カーボンブラック	重量部	0.019	0.019	0.019	0.019

ナイロン66、ウオラストナイト、酸化チタン、アミノシラン系カップリング剤

エチレンビスステアロマイド、カーボンブラックの配合量(重量部)及び熱安定剤の組成成分と

ヨウ素成分の量(重量部)は、ナイロン66の100重量部に對する量を示す。

【0049】

\* \* 【表4】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
機械的物性	引張強度 ( $\times 10^3$ kg/cm)	0.96	0.88	0.96	0.96	0.95	1.8	0.98	0.97
	引張伸び率 (%)	7.1	6.9	7.4	7.0	6.8	5.0	8.2	8.1
	曲げ強度 ( $\times 10^3$ kg/cm)	1.52	1.39	1.56	1.54	1.50	2.78	1.6	1.6
	曲げ弾性率 ( $\times 10^{-1}$ kg/cm)	6.1	5.93	6.0	5.8	5.78	11.3	6.1	6.0
	アイゾット (Kgcm/cm)	3.0	3.6	3.0	3.4	3.0	12.5	3.0	3.2
明度L値	①初期値	50.0	52.7	54.3	53.7	52.5	53.9	46.4	45.8
	②エージング後72hr	52.7	48.2	48.6	45.2	41.3	44.1	24.5	20.8
	エージング後300hr	41.1	35.5	28.8	—	—	—	—	—
	$\Delta L$ (①-②)	3.3	4.5	5.6	8.5	11.2	9.8	21.9	25.0
エージング後300hr物性	引張強度 ( $\times 10^3$ kg/cm)	0.78	0.78	0.8	0.9	0.68	1.68	0.6	0.45
	引張り伸び率 (%)	4.5	4.7	4.7	5.4	3.9	3.8	4.0	2.5

【0050】

\* \* 【表5】

		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
明度L値	①初期値	48.5	47.5	48.9	45.5
	②エージング後72hr	30.6	28.7	32.5	23.2
	$\Delta L$ (①-②)	17.9	18.8	16.4	22.3



(7)

特開平6-157902

【手続補正書】

【提出日】平成4年11月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の効果

【補正方法】追加

【補正内容】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリアミド樹脂組成物は、高熱空気中においても熱エージングによる機械的物性の著しい低下を生じることなく、その変色を抑制することができる。